

PCT/JP2004/010015

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

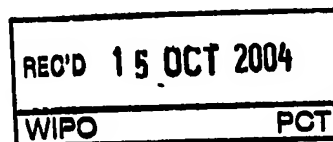
25.08.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 7月16日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-275348  
[ST. 10/C]: [JP2003-275348]



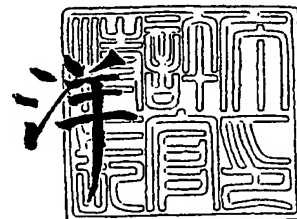
出 願 人  
Applicant(s): 日本化薬株式会社  
株式会社日本化薬東京

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3087430

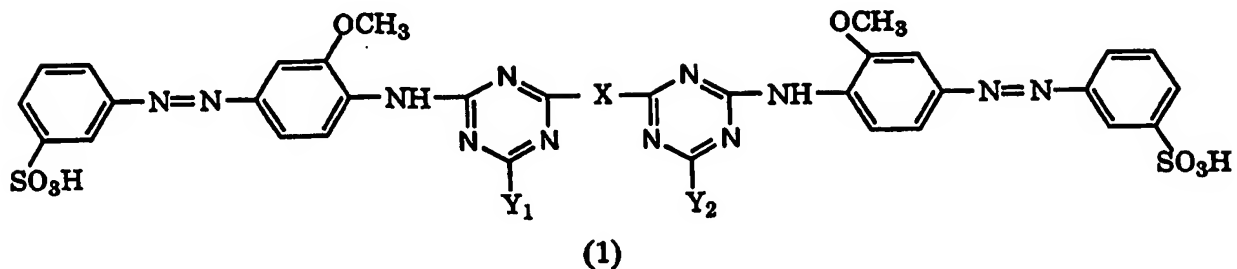
【書類名】 特許願  
【整理番号】 NKD1756  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B41M  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 2 6 - 8   日本化薬株式会社   機能化学品開発研究所内  
    【氏名】 白崎 康夫  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 2 6 - 8   日本化薬株式会社   機能化学品開発研究所内  
    【氏名】 藤井 勝典  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都足立区新田 1 - 2 3 - 1  
    【氏名】 長崎 和信  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000004086  
    【氏名又は名称】 日本化薬株式会社  
    【代表者】 中村 輝夫  
    【電話番号】 03-3237-5234  
【特許出願人】  
    【識別番号】 502242634  
    【氏名又は名称】 株式会社日本化薬東京  
    【代表者】 高橋 信昭  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 010319  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

水性媒体と遊離酸の形で下記一般式 (1) で示される色素の少なくとも一種を含有する記録液

## 【化 1】



式 (1) 中、X は式 (2)

## 【化 2】



を表し、式 (2) 中の Z は場合により 1 個の C 1 ~ 3 のアルキル基により置換されてもよい C 1 ~ 6 のアルキレン基を、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> はそれぞれ独立に水素または C 1 ~ 3 のアルキル基をそれぞれ表す。又、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub> はスルホン酸基及び／又はカルボキシル基で置換されたアルキルアミノ基、フェノール残基又はアニリノ基を表す。}

## 【請求項 2】

式 (1) の X が NH C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> NH、NH C<sub>3</sub> H<sub>6</sub> NH、NH CH (CH<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub> NH、NH C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> N (CH<sub>3</sub>)、NH C<sub>3</sub> H<sub>6</sub> N (CH<sub>3</sub>)、NH C (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> NH、NH C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> N (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)、N (CH<sub>3</sub>) C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> N (CH<sub>3</sub>) 及び NH C<sub>3</sub> H<sub>6</sub> N (C<sub>3</sub> H<sub>7</sub>) からなる群から選択される 1 種である請求項 1 に記載の記録液

## 【請求項 3】

式 (1) の X が NH C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> NH である請求項 1 または 2 に記載の記録液

## 【請求項 4】

式 (1) の Y<sub>1</sub> 及び Y<sub>2</sub> が NH C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> S O<sub>3</sub> H である請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の記録液

## 【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の記録液からなるインク組成物

## 【請求項 6】

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の記録液からなるインクジェット用インク組成物

## 【請求項 7】

インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクとして請求項 6 に記載のインクジェット用インク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法

## 【請求項 8】

被記録材が情報伝達用シートである請求項 7 に記載のインクジェット記録方法

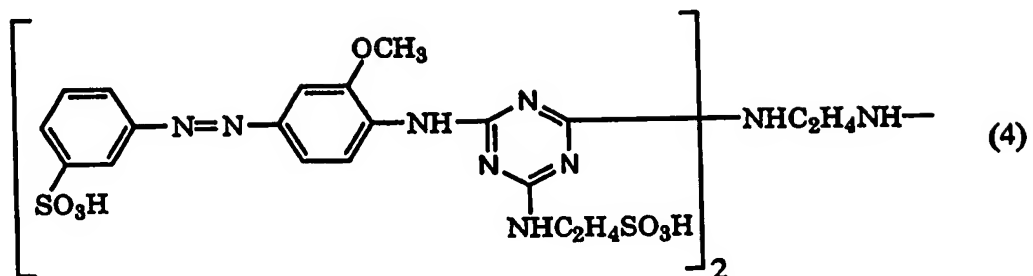
## 【請求項 9】

請求項 6 に記載のインクジェット用インク組成物が充填された容器を備えてなるインクジェットプリンタ

## 【請求項 10】

請求項 9 に記載のインクジェットプリンタによって着色された着色体

【請求項 11】  
遊離酸の形で下記式（４）で示されるジスアゾ化合物  
【化４】



**【書類名】明細書****【発明の名称】記録液、水性インク組成物及びインクジェット記録方法****【技術分野】****【0001】**

本発明は、記録液、水性のイエローインク組成物及びインクジェット記録方法並びに新規ジスアゾ化合物に関する。

**【背景技術】****【0002】**

インクジェットプリンタによる記録方法としてインクの各種吐出方式が開発されているが、いずれもインクの小滴を発生させ、これを種々の被記録材料（紙、フィルム、布帛等）に付着させ記録を行うものである。インクジェットプリンタによる記録方法は、記録ヘッドと被記録材料とが接触しない為、機械音の発生がなく、またプリンタの小型化、高速化、カラー化が容易であるという特長を有する為、近年急速に普及し、今後も大きな伸長が期待されている。コンピュータのカラーディスプレイ上の画像又は文字情報を、インクジェットプリンタによりカラーで記録するには、一般にはイエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（K）の4色のインクによる減法混色で表現される。CRTディスプレイ等のR、G、Bによる加法混色画像を減法混色画像によりできるだけ忠実に再現するためには、使用する色素、中でもY、M、Cの各インクに使用される色素は、できるだけY、M、Cそれぞれの標準に近い色相を有し且つ鮮明であることが望まれる。また、インク組成物には長期の保存に対し安定であり、プリントした画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐光性及び耐ガス性等の堅牢度に優れている事が求められる。

**【0003】**

インクジェットプリンタの用途はOA用小型プリンタから産業用の大型プリンタにまで拡大されてきており、耐水性及び耐光性等の堅牢度がこれまで以上に求められている。耐水性については、多孔質シリカ、カチオン系ポリマー、アルミナゾル又は特殊セラミックなどインク中の色素を吸着し得る無機微粒子をPVA樹脂等と共に紙の表面にコーティングすることにより大幅に改良されたが、写真等の印刷物の保管時の耐湿性の向上等については更なる品質向上が求められている。又、耐光性については大幅に改良する技術は未だ確立されておらず、特にY、M、C、Kの4原色のうちイエローの色素に鮮明な色相、高い耐光堅牢度、高い耐湿堅牢度の揃った色素がなくその改良が重要な課題となっている。

**【0004】**

更に、最近のデジタルカメラの浸透と共に、家庭でも画像を写真としてプリントする機会が増している。そのよう写真を保管する時に生じる、空気中の酸化性ガスによる写真画像の変色が問題視されている。イエローの記録液に関してはこれまでも、光に対する画像の変退色（耐光堅牢度）や、水や湿度に対する画像の滲み（耐水、湿潤堅牢度）が技術的な課題となり数々の解決案が提案がされている。

**【0005】**

例えば特許文献1乃至同5には本発明における染料と構造が類似する化合物の記載がみられるが、それらはいずれもインクジェット記録用として、普通紙および加工光沢紙に記録した場合、鮮明な色相を呈し、且つ該記録物の耐光、耐ガス及び耐湿堅牢度に優れているイエローの色素を提供する迄には至っていない。

**【0006】****【特許文献1】**特開平4-252270号公報**【特許文献2】**特開平8-325493号公報**【特許文献3】**特開平10-279858号公報**【特許文献4】**特開2000-144003号公報**【特許文献5】**特公昭55-11708号公報**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

本発明は、インクジェット記録用、筆記用具として普通紙および加工光沢紙に記録した場合、鮮明な色相を有し、且つ耐光、耐ガス及び耐湿堅牢度に優れた記録物を与えるインク組成物を提供する事及びそのようなインク組成物を調製するのに適した色素を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは前記したような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するジスアゾ化合物を含有するインク組成物が前記課題を解決するものであることを見出し本発明を完成させたものである。

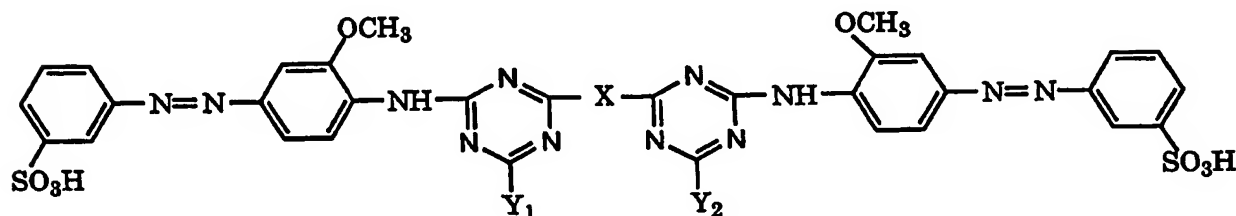
【0009】

即ち本発明は

(1) 水性媒体と遊離酸の形で下記一般式(1)で示される色素の少なくとも一種を含有する記録液、

【0010】

【化1】



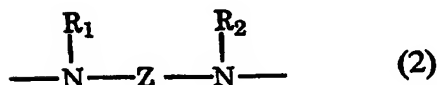
(1)

【0011】

式(1)中、Xは式(2)

【0012】

【化2】



(2)

【0013】

を表し、式(2)中のZは場合により1個のC1～3のアルキル基により置換されてもよいC1～6のアルキレン基を、R1、R2はそれぞれ独立に水素又はC1～3のアルキル基をそれぞれ表す。又、Y1、Y2はスルホン酸基及び／又はカルボキシル基で置換されたアルキルアミノ基、フェノール残基又はアニリノ基を表す。}

【0014】

(2) 式(1)のXがNHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH、NHC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NH、NHCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>NH、NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)、NHC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N(CH<sub>3</sub>)、NHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH、NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)、N(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)及びNHC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)からなる群から選択される1種である(1)に記載の記録液、

【0015】

(3) 式(1)のXがNHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NHである(1)又は(2)に記載の記録液、

(4) 式(1)のY1及びY2がNHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Hである(1)乃至(3)のいずれか一項に記載の記録液、

(5) (1)から(4)のいずれか一項に記載の記録液からなるインク組成物、

(6) (1)から(4)のいずれか一項に記載の記録液からなるインクジェット用インク組成物、

## 【0016】

(7) インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクとして(6)に記載のインクジェット用インク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法、

(8) 被記録材が情報伝達用シートである(7)に記載のインクジェット記録方法

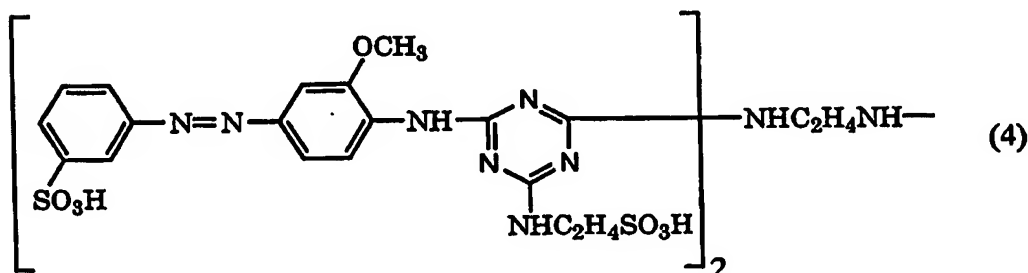
(9) (6)に記載のインクジェット用インク組成物が充填された容器を備えてなるインクジェットプリンタ、

(10) (9)に記載のインクジェットプリンタによって着色された着色体、

(11) 遊離酸の形で下式(4)で示されるアゾ化合物、

## 【0017】

## 【化3】



## 【0018】

に関する。

## 【発明の効果】

## 【0019】

前記式(1)のジスアゾ化合物は極めて水溶解性に優れ、その水溶液は経時安定性が良く、又インク組成物製造過程でのメンブランフィルターに対する濾過性が良好であるという特徴を有する。更に、このジスアゾ化合物を使用した本発明のインク組成物は長期間保存後の結晶析出、物性変化、色変化等もなく、貯蔵安定性が良好である。又、本発明のインク組成物をインクジェット記録用のイエローインクとして使用した印刷物は、耐光性、耐オゾン性及び耐湿性に優れ、優れたインクジェット記録が可能である。このように、本発明のインク組成物は、インクジェット記録用のイエローインクとして極めて有用である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

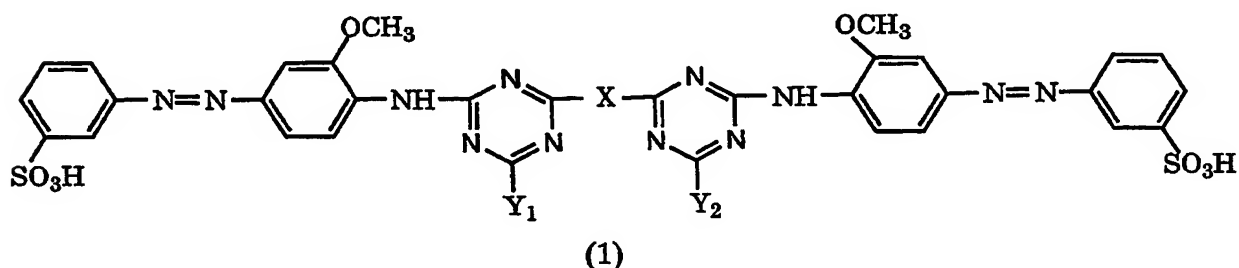
## 【0020】

本発明を詳細に説明する。

本発明の記録液に使用される化合物(色素)は遊離酸の形で下記一般式(1)で示される。

## 【0021】

## 【化4】

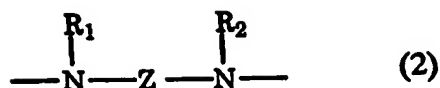


## 【0022】

式(1)中、Xは

**【 0 0 2 3 】**

【化 5】



【0024】

を表し、式(2)のZは場合により1個のC1~3のアルキル基により置換されていてもよいC1~6のアルキレン基を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立に水素又はC1~3のアルキル基を表す。又Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>はスルホン酸基及び／又はカルボキシル基で置換されたアルキルアミノ基、フェノール残基又はアニリノ基を表わす。}

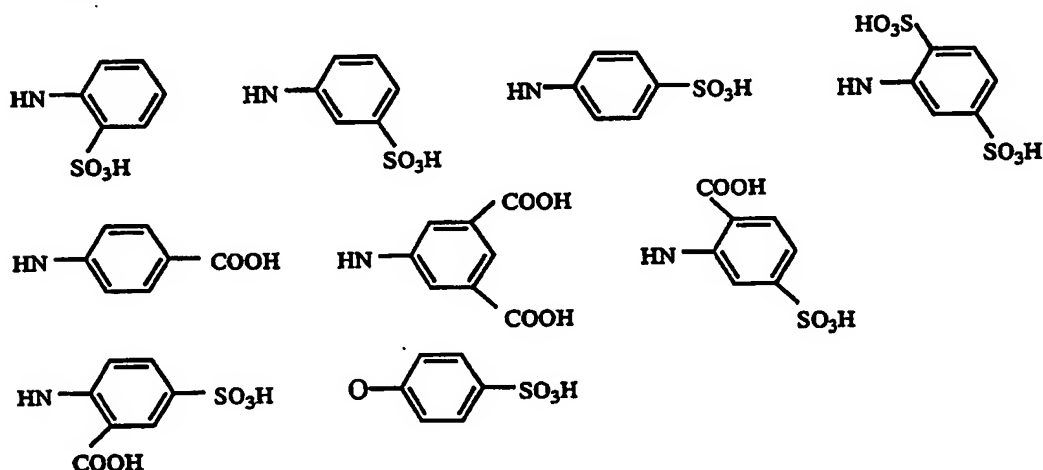
【 0 0 2 5 】

式(1)におけるXの具体例として、例えば $\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}$ 、 $\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}$ 、 $\text{NHC}_4\text{H}_8\text{NH}$ 、 $\text{NHC}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ 、 $\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}$ 、 $\text{NH}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ 、 $\text{NHCH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{CH}_2\text{NH}$ 等が挙げられる。特に好ましいものは $\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}$ である。

【0026】

式(1)における $Y_1$ 、 $Y_2$ の具体例として、例えば $NHC_2H_4SO_3H$ 、 $NHCH_2COOH$ 、 $NHC_2H_4COOH$ 、 $N(CH_2COOH)_2$ 、

【 0 0 2 7 】



【 0 0 2 8 】

【0028】  
等が挙げられる。特に好ましいものはY<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>が共にNHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Hである場合である。

【 0 0 2 9 】

式(1)で示される化合物は、例えば次のようにして製造される。下記式(A)で示されるモノアゾ化合物と塩化シアヌールを縮合せしめ(1次縮合)て同じく式(B)で示される化合物を得る。次ぎに式(B)の化合物と式(C1)及び/又は式(C2)で示されるアミン類と縮合し(2次縮合)、式(D1)及び/又は式(D2)で示される化合物を得る。次ぎに式(D1)及び/又は式(D2)で示される化合物と式(E)で示される化合物を縮合し(3次縮合)、目的の前記式(1)で示される化合物を得る。尚、下記式(C1)、(C2)、(D1)、(D2)及び(E)においてY<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>及びXは前記式(1)におけるのと同じ意味を表し、スルホン基は遊離の形で表す。

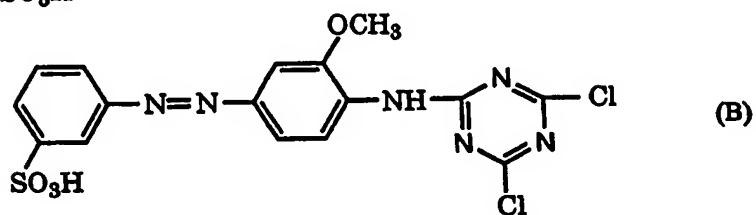
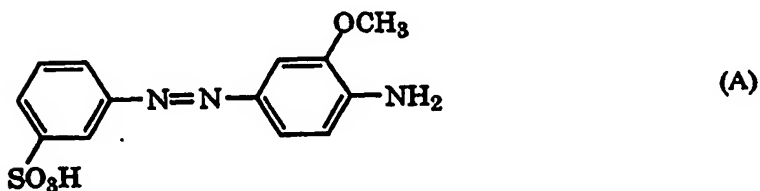
【0 0 3 0】



前記において、1次縮合は0～10℃、pH 1～7で、2次縮合は20～70℃、pH 3～9で、3次縮合は80～95℃、pH 4～10でそれぞれ行うのが好ましく、この反応においては通常水を反応媒体として使用して行われる。

【0031】

【化6】

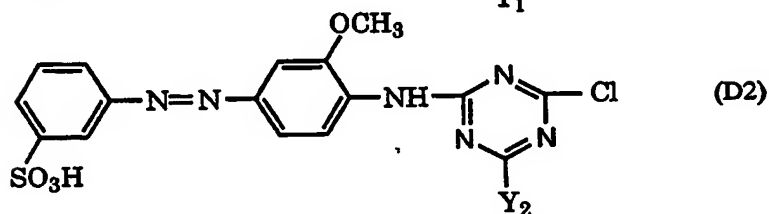
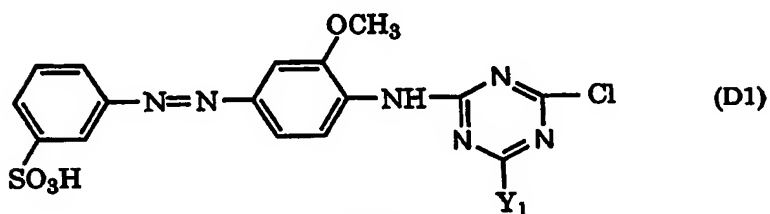


Y<sub>1</sub>-H

(C1)

Y<sub>2</sub>-H

(C2)



H-X-H

(E)

【0032】

式(1)の化合物(色素)の具体例を下記表1に示す。本発明で使用される化合物例がこれらに限定されるものではない。又、スルホン基及びカルボキシル基は遊離酸の形で表す。

【0033】

【表 1】

表 1

No.	X	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
1	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H
2	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH	NHCH <sub>2</sub> COOH	NHCH <sub>2</sub> COOH
3	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH	N(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	N(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>
4	NHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NH	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H
5	NHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NH	NHCH <sub>2</sub> COOH	N(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>
6	NHCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> NH	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H
7	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> )	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H
8	NHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N(CH <sub>3</sub> )	NHCH <sub>2</sub> COOH	NHCH <sub>2</sub> COOH
9	NHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H
10	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H
11	N(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> )	NHCH <sub>2</sub> COOH	NHCH <sub>2</sub> COOH
12	NHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H
13	NHC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NH	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H
14	NHC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NH	N(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	N(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>
15	NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> NH	NHCH <sub>2</sub> COOH	NHCH <sub>2</sub> COOH
16	NHCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH	NHCH <sub>2</sub> COOH	NHCH <sub>2</sub> COOH
17	NHC <sub>6</sub> H <sub>12</sub> NH	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H
18	NHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	NHCH <sub>2</sub> COOH

【0034】

【表 2】

表 1 (続き)

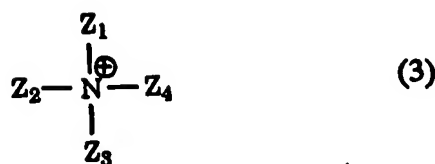
No.	X	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
19	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH		
20	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH		
21	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH		
22	NHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NH		
23	NHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NH		
24	NHCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> NH		
25	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> )		
26	NHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N(CH <sub>3</sub> )		
27	NHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH		
28	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )		
29	N(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> )		
30	NHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )		

## 【0035】

本発明において、前記化合物は遊離酸の形で、あるいはその塩の形態で使用する。その塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、或いは下記式(3)で示されるアルキルアミン塩、アルカノールアミン塩又はアンモニウム塩等が使用できる。

## 【0036】

## 【化7】



## 【0037】

(式(3)中、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ 及び $Z_4$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はヒドロキシアルコキシアルキル基を表す。

## 【0038】

好ましい塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、モノイソプロパノールアミン塩、ジイソプロパノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等のアルカノールアミン塩及びアンモニウム塩が挙げられ。また塩の作り方としては、例えば、上記で得られる化合物の反応液に食塩を加えて、塩析、濾過することによってナトリウム塩をウェットケーキとして得、そのウェットケーキを再び水に溶解後、塩酸を加えてpHを1~2に調整して得られる結晶を濾過すれば、遊離酸（あるいは一部はナトリウム塩のまま）の形で得られる。更に、その遊離酸の形のウェットケーキを水と共に攪拌しながら、例えば、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア水を添加してアルカリ性にすれば、各々カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩が得られる。

## 【0039】

本発明のインク組成物は、前記式(1)で表される化合物又はその塩を水又は水性溶媒（後記する水溶性有機溶剤（溶解助剤を含む。以下同様。）を含有する水）に溶解したものである。使用する化合物としては、前記式(4)で示される化合物が特に好ましい。インクのpHは6~11程度が好ましい。この水性インク組成物をインクジェット記録用プリンタに使用する場合、色素成分としては金属陽イオンの塩化物、硫酸塩等の無機物の含有量は少ないものを用いるのが好ましく、その含有量の目安は例えば、塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムの総含量として1重量%以下である。無機物の少ない化合物（色素成分）を製造するには、例えば逆浸透膜による通常の方法又は本発明の色素成分の乾燥品あるいはウェットケーキを必要な回数だけメタノール及び水の混合溶媒中で攪拌し、濾過、乾燥する方法で脱塩処理する操作を繰り返せば良い。この水性インク組成物は黄色のインクとして使用に供されるが本発明の趣旨を損なわない範囲で他の色素を混合しても構わない。

## 【0040】

本発明のインクは水を媒体として調製される。本発明のインク組成物中に、上記のようにして得られた前記式(1)の化合物は、通常0.3~8質量%含有される。本発明のインク組成物にはさらに必要に応じて水溶性有機溶剤が本発明の効果を害しない範囲内において含有される。水溶性有機溶剤は、染料溶解剤、乾燥防止剤（湿潤剤）、粘度調整剤、浸透促進剤、表面張力調整剤、消泡剤等と併用して使用されうる。その他インク調製剤としては、例えば、防腐防霉剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、紫外線吸収剤、粘度調整剤、染料溶解剤、褪色防止剤、乳化安定剤、表面張力調整剤、消泡剤、分散剤、分散安定剤、等の公知の添加剤が挙げられる。水溶性有機溶剤の含有量は通常0~60質量%、好ましくは10~50質量%であり、インク調製剤は通常0~20質量%、好ましくは0~15質量%である。

## 【0041】

本発明で使用する水溶性有機溶剤の例としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC1~C4アルカノール、N,N-ジメチルホルムアミドまたはN,N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-オンまたは1,3-ジメチルヘキサ

ヒドロピリミド-2-オン等の複素環式ケトン、アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等のケトンまたはケトアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、エチレングリコール、1, 2-または1, 3-プロピレングリコール、1, 2-または1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の(C2~C6)アルキレン単位を有するモノマー、オリゴマーまたはポリアルキレングリコールまたはチオグリコール、グリセリン、ヘキサン-1, 2, 6-トリオール等のポリオール(トリオール)、エチレングリコールモノメチルエーテルまたはエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル又はジエチレングリコールモノエチルエーテル又はトリエチレングリコールモノメチルエーテル又はトリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの(C1~C4)アルキルエーテル、γ-ブチロラクトンまたはジメチルスルホキシド等が挙げられる。

#### 【0042】

これらのうち好ましいものは、イソプロパノール、グリセリン、モノ、ジまたはトリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンであり、より好ましくはイソプロパノール、グリセリン、ジエチレングリコール、2-ピロリドンである。これらの水溶性有機溶剤は、単独もしくは混合して用いられる。

#### 【0043】

防腐防黴剤としては、例えば、有機硫黄系、有機窒素硫黄系、有機ハロゲン系、ハロアルシルスルホン系、ヨードプロパギル系、N-ハロアルキルチオ系、ベンツチアゾール系、ニトチリル系、ピリジン系、8-オキシキノリン系、ベンゾチアゾール系、イソチアゾリン系、ジチオール系、ピリジンオシキド系、ニトロプロパン系、有機スズ系、フェノール系、第4アンモニウム塩系、トリアジン系、チアジアジン系、アニリド系、アダマンタン系、ジチオカーバメイト系、ブロム化インダノン系、ベンジルブロムアセテート系、無機塩系等の化合物が挙げられる。有機ハロゲン系化合物としては、例えばペンタクロロフェノールナトリウムが挙げられ、ピリジンオシキド系化合物としては、例えば2-ピリジンチオール-1-オシキドナトリウムが挙げられ、無機塩系化合物としては、例えば無水酢酸ソーダが挙げられ、イソチアゾリン系化合物としては、例えば1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンマグネシウムクロライド、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド等が挙げられる。その他の防腐防黴剤としてソルビン酸ソーダ、安息香酸ナトリウム、等(例えば、アベシア社製プロクセルGXL(S)、プロクセルXL-2(S)等)が挙げられる。

#### 【0044】

pH調整剤は、インクの保存安定性を向上させる目的で、インクのpHを6.0~11.0の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。

#### 【0045】

キレート試薬としては、例えばエチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどが挙げられる。防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウム

ウムナイトライトなどが挙げられる。

【0046】

紫外線吸収剤としては、例えばベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、桂皮酸系化合物、トリアジン系化合物、スチルベン系化合物、又はベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0047】

粘度調整剤としては、水溶性有機溶剤の他に、水溶性高分子化合物があげられ、例えばポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等があげられる。染料溶解剤としては、例えば尿素、ε-カプロラクタム、エチレンカーボネート等が挙げられる。

【0048】

褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。

【0049】

表面張力調整剤としては、界面活性剤があげられ、例えばアニオン界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤などがあげられる。アニオン界面活性剤としてはアルキルスリホカルボン酸塩、α-オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、N-アシルアミノ酸およびその塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ロジン酸石鹸、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、アルキルフェノール型リン酸エステル、アルキル型リン酸エステル、アルキルアリルスルホン塩酸、ジエチルスルホ琥珀酸塩、ジエチルヘキシルスルホ琥珀酸ジオクチルスルホ琥珀酸塩などが挙げられる。カチオン界面活性剤としては2-ビニルピリジン誘導体、ポリ4-ビニルピリジン誘導体などがある。両性界面活性剤としてはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシンその他イミダゾリン誘導体などがある。

【0050】

ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアリルアルキルアルキルエーテル等のエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3オールなどのアセチレングリコール系（例えば、日信化学社製サーフィノール104E、104PG50、82、465、オルフィンSTG等）、等が挙げられる。これらのインク調製剤は、単独もしくは混合して用いられる。なお、本発明のインクの表面張力は通常25~70mN/m、好ましくは25~60mN/mである。また本発明のインクの粘度は30mPa・s以下、好ましくは20mPa・s以下に調整する。

【0051】

本発明のインク組成物は蒸留水等不純物を含まない水に、前記式(1)の化合物及び、

必要により、上記水溶性有機溶剤、インク調製剤等を添加混合することにより調製される。又必要なら、インク組成物を得た後で濾過を行い夾雑物を除去してもよい。

#### 【0052】

本発明のインクジェット記録方法における被記録材としては、例えば、紙、フィルム等の情報伝達用シート、繊維及び皮革等が挙げられる。情報伝達用シートについては、表面処理されたもの、具体的にはこれらの基材にインク受容層を設けたものが好ましい。インク受容層は、例えば上記基材にカチオンポリマーを含浸あるいは塗工することにより、また多孔質シリカ、アルミナゾルや特殊セラミックス等のインク中の色素を吸着し得る無機微粒子をポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の親水性ポリマーと共に上記基材表面に塗工することにより設けられる。このようなインク受容層を設けたものは、通常インクジェット専用紙（フィルム）や光沢紙（フィルム）と呼ばれ、例えば、ピクトリコ（旭硝子社製）、カラーBJペーパー、カラーBJフォトフィルムシート（いずれもキヤノン社製）、カラーイメージジェット用紙（シャープ社製）、スーパーファイン専用光沢フィルム（セイコーエプソン社製）ピクタファイン（日立マクセル社製）等が市販されている。なお、このような受容層の設けていない普通紙も利用できることはもちろんである。

#### 【0053】

また繊維については、セルロース繊維又はナイロン、絹及びウール等のポリアミド繊維が好ましく、不織布や布状のものが好ましい。これらの繊維については、本発明のインク組成物を該繊維に付与した後、好ましくはインクジェット方法により付与した後、湿熱（例えば約80～120℃）あるいは乾熱（例えば約150～180℃）の固着工程を加えることで該繊維内部に色素を染着させることができ、鮮明性、耐光性及び耐洗濯性に優れた染色物を得ることができる。

#### 【0054】

本発明のインクジェットプリンタは、この前記水性のインク組成物を含有する容器がインクタンク部分にセットされたものである。さらに、本発明の着色体は、上記の式（1）で表されるジスアゾ化合物又はその塩を含有する上記の水性インク組成物で着色されたものである。

#### 【0055】

本発明の水性インク組成物は、特に耐光性に優れ、かつ耐オゾン性、耐湿性においても優れた記録物を与えることができる。他のマゼンタ、シアンのインクと共に用いる事で、広い可視領域の色調を色出しする事ができ、かつ耐光性、耐オゾン性耐湿性の優れた既存のマゼンタ、シアン、ブラックと共に用いることで耐光性、耐オゾン性、耐湿性に優れた記録物を得ることができる。

#### 【実施例】

#### 【0056】

以下に本発明を実施例により更に具体的に説明する。尚、本文中「部」及び「%」とあるのは、特別の記載のない限り重量（質量では？）基準である

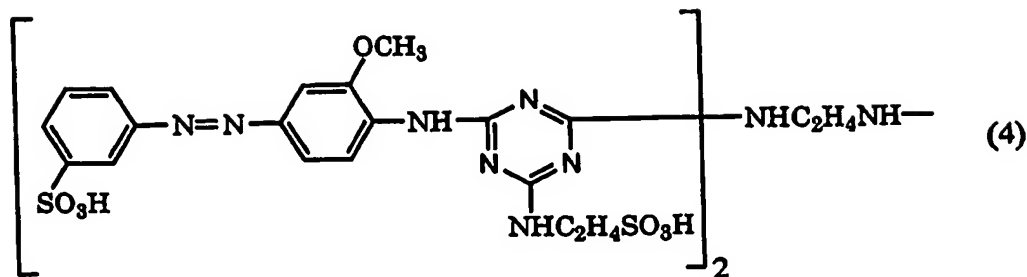
#### 【0057】

##### 実施例 1

塩化シアヌル 18.4部と4（3-スルホフェニルアゾ）-2-メトキシアニリン 30.1部を水性媒体中でpH 5-6.5、温度3-10℃で1次縮合させ、次にタウリン 13.5部を加えpH 6-9、温度40-70℃で2次縮合を行った。更に先の2次物を80℃に昇温させた後、3次縮合としてエチレンジアミン 4部を15-30分で滴下、pH 8-10、温度80-90℃で反応させた。pHコントロール剤は1.2.3次縮合共に10%炭酸ナトリウム水溶液を使用した。得られた生成物を好ましくは60℃以下で塩析、更に塩酸でpHを2-4に調整して濾過することにより、遊離酸の形で下記式（4）で表されるジスアゾ化合物 5.4部（水中での $\lambda_{max}$  391nm）を得た。

#### 【0058】

## 【化8】



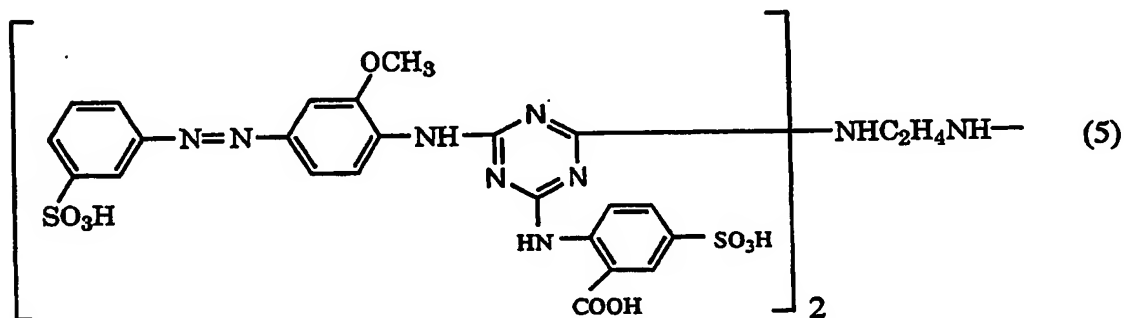
## 【0059】

## 実施例 2

塩化シアヌル 18.4部と 4-(3-スルホフェニルアゾ)-2-メトキシアニリン 30.1部を水性媒体中で pH 5-6.5、温度 3-10℃で 1次縮合させ、次に 5-スルホアンスラニル酸 23.9部を加え pH 6-9、温度 40-70℃で 2次縮合を行った。更に先の 2次物を 80℃に昇温させた後、3次縮合としてエチレンジアミン 4部を 15-30分で滴下、pH 8-10、温度 80-90℃で反応させた。pHコントロール剤は 1.2.3次縮合共に 10%炭酸ナトリウム水溶液を使用した。得られた生成物を好ましくは 60℃以下で塩析、更に塩酸で pH を 2-4 に調整して濾過することにより、遊離酸の形で下記式 (5) で表されるジスアゾ化合物 64部 (水中での  $\lambda_{max}$  392nm) を得た。

## 【0060】

## 【化9】



## 【0061】

## 実施例 3

## (A) インクの作製

実施例 1-2 で得られたジスアゾ化合物 (色素成分) を含む下記表 2 の組成の液体を調製し、0.45  $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過することにより各インクジェット用水性イエローインク組成物を得た。また水はイオン交換水を使用した。尚、インク組成物の pH が pH = 8-10、総量 100部になるように水、水酸化アンモニウムを加えた。

## 【0062】

## 表 2

実施例 1 から 2 で得られた各色素成分

3.0部

(脱塩処理したものを使用)

水+水酸化アンモニウム

77.9部

グリセリン

5.0部

尿素

5.0部

N-メチル-2-ピロリドン

4.0部

I PA (イソプロピルアルコール)

3.0部

ブチルカルビトール

2.0部



界面活性剤 (サーフィノール104PG50 日信化学社製) 0.1部  
計 100.0部

## 【0063】

## (B) インクジェットプリント

インクジェットプリンタ (商品名 Canon社 BJ S-630) を用いて、普通紙、プロフェッショナルフォトペーパー (PR-101 (キャノン社製))、フォト光沢フィルム、(HG-201 (キャノン社製))、PM写真用紙<光沢> (セイコーエプソン社製) の4種の被記録材料にインクジェット記録を行った。

(以下、PR=プロフェッショナルフォトペーパー、HG=フォト光沢フィルム、PM=PM写真用紙と記す)

## 【0064】

## (C) 記録画像の評価

## (1) 色相評価

記録画像の色相、鮮明性: 記録紙を測色システム (Gretag Macbeth SpectroEye: GRETAG社製) を用いて、 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  値を測定した結果を表3に示す。

## (2) 耐光試験

キセノンウェザーメーター (アトラス社製) を用い、 $24^{\circ}\text{C}$ 、60%RHにて記録画像に50時間照射した。照射前後の変化を上記の測色システムを用いて照射前後の濃度 (D値) を測定した。

残存率 (%) = 照射後のD値 / 照射前のD値で算出した結果を表3に示す。

## 【0065】

## (3) オゾン耐性試験

記録画像にプリントした試験片をオゾンウェザーメーター (スガ試験機社製 型式OM S-H) を用いて $24^{\circ}\text{C}$ 、12ppm、60%RHで2時間放置し、試験前後の濃度 (D値) を測定した。

残存率 (%) = 照射後のD値 / 照射前のD値で算出した結果を表3に示す。

## (4) 耐湿試験

記録画像にプリントした試験片を恒温恒湿器 (応用技研産業社製) を用いて $50^{\circ}\text{C}$ 、90%RHで150時間放置し、試験前後のブリード性を目視にて判定した。判定は、

○: ブリードが認められない

△: わずかにブリードが認められる

×: 大きくブリードが認められる

に大別し、判定した結果を表3に示す。

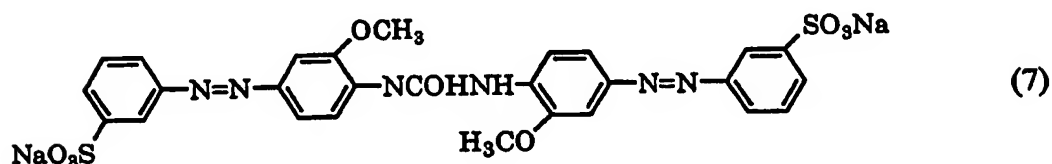
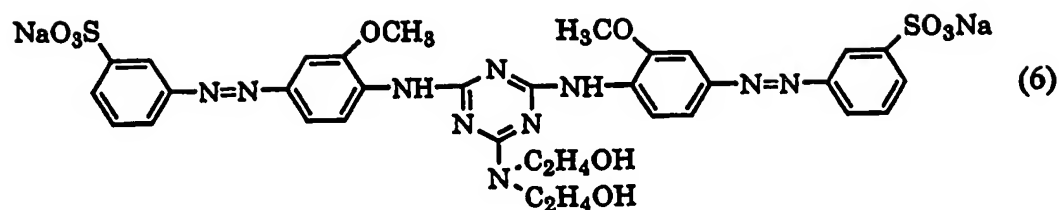
## 【0066】

記録画像の色相、耐光性、耐オゾン性及び耐湿性の試験結果を表3に示す。なお、実施例1で得られた化合物を用いて作製したインク組成物を評価した結果を評価例1、同様に実施例2で得られた化合物を用いて作製したインク組成物を評価した結果を評価例2とする。また、比較例1として、下記式(6)で示される化合物、比較例2として下記式(7)で示される化合物をそれぞれ用い、表2の組成で光学濃度を揃えて評価を行った結果を表3に併記する。

尚、データはグラデーション印刷で濃度 (D値) を $\approx 1.0$ に揃えた時の評価結果である。

## 【0067】

## 【化10】



## 【0068】

表 3

	L*	色相 a*	b*	耐光性 (残存率%)	耐オゾン性 (残存率%)	耐湿性
評価例 1						
普通紙	89.6	-3.1	70.8	97	99	○
PR	94.8	-8.4	57.8	98	93	○
HG	93.9	-8.5	54.3	91	91	○~△
PM	95.1	-10.2	53.1	95	96	○
評価例 2						
普通紙	89.0	-1.6	71.6	97	99	○
PR	95.0	-8.6	57.3	96	94	○
HG	94.1	-7.8	55.9	88	92	○
PM	95.1	-10.4	57.5	92	96	○
比較例 1						
普通紙	89.1	-1.4	62.7	78	99	○
PR	95.2	-8.4	60.3	80	89	○
HG	94.4	-8.1	61.4	67	91	○~△
PM	64.6	-9.8	61.4	86	97	○~△
比較例 2						
普通紙	88.7	-0.4	68.6	81	98	○
PR	95.4	-8.4	64.4	82	82	○
HG	94.0	-7.7	63.6	63	74	△
PM	95.0	-9.8	68.2	94	97	×

## 【0069】

評価例 1~2 の耐光性は比較例 1~2 のそれらに比べて、残存率がいずれも高く、驚くべき向上が達成されている事を示している。また、評価例 1~2 のオゾンの残存率も高い。更に耐湿性においても比較例 1~2 のそれらより良好である。

本発明で使用するジスアゾ化合物はインクジェット用イエロー色素として印刷物の保存安定性を更に向上させる事に適した化合物であることがわかる。

## 【0070】

本発明で使用するジスアゾ化合物はインク適性が総合的に優れており、各メディア（被記録剤）で安定した高品質を示している。さらに実施例 1 から 2 でそれぞれ得られた色素は、アルカリ性条件下（pH = 8~9）における水に対する溶解性が 100 g/l 以上で

あり、インクジェット用の色素として安定なインクの作製が可能であり、又高濃度のインクの作製も可能であることから使用用途も広く使いやすい化合物である。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 1 】

各種記録液として、特にインクジェットプリンタ用イエローインク記録液として、安全で安価に製造でき水溶液は経時安定性が良く、印刷適性に優れている。印刷物は、鮮明なイエロー色を呈し耐光堅牢度、耐オゾン堅牢度及び耐湿堅牢度が優れている。

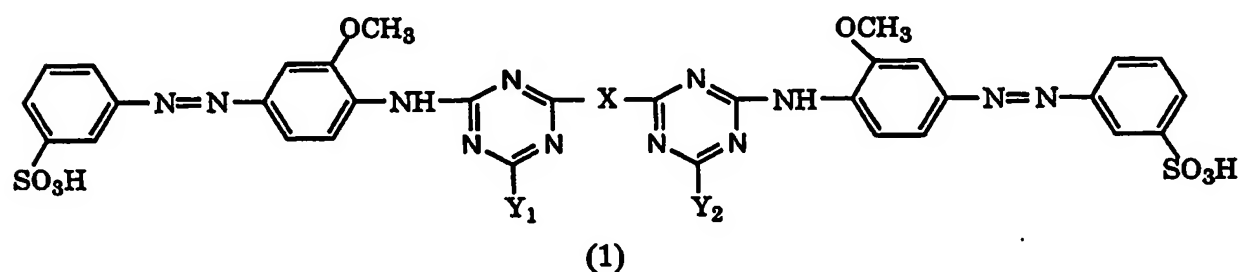
## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 インクジェット用記録液として普通紙及び加工光沢紙に適用した場合、鮮明なイエロー色を呈し、記録物の耐光、耐ガス及び湿潤堅牢度に優れたインク組成物を提供すること。

【解決手段】 下記式(1)で示されるジスアゾ化合物を含有するインクジェット用インク組成物を用いてインクジェットプリントする事により、耐光、耐ガス及び湿潤堅牢度に優れた鮮明な黄色着色体を得る事ができる。

## 【化1】



(式(1)中、Xは特定のジアミン残基を表し、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>はスルホン酸基及び／又はカルボキシル基で置換されたアルキルアミノ基、フェノール残基又はアニリノ基を表す。)

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-275348
受付番号	50301179744
書類名	特許願
担当官	田口 春良 1617
作成日	平成15年 9月 9日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成15年 7月16日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000004086
【住所又は居所】	東京都千代田区富士見 1丁目 11番2号
【氏名又は名称】	日本化薬株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	502242634
【住所又は居所】	東京都足立区新田 1-23-1
【氏名又は名称】	株式会社日本化薬東京

特願 2 0 0 3 - 2 7 5 3 4 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 0 8 6 ]

1. 変更新月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[ 変更新理由 ]

新規登録

住 所

東京都千代田区富士見 1 丁目 1 1 番 2 号

氏 名

日本化薬株式会社

特願 2 0 0 3 - 2 7 5 3 4 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 2 2 4 2 6 3 4 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住 所  
氏 名

2 0 0 2 年 7 月 4 日

新規登録

東京都足立区新田 1 - 2 3 - 1

株式会社日本化薬東京